

DERWENT-ACC-NO: 1990-169074
DERWENT-WEEK: 199022
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Stabilised agricultural chemical suspension -
comprises water-insol.
agrochemical, surfactant, water soluble bio:polymer, and
carboxyl-contg. water
soluble high polymer

PATENT-ASSIGNEE: DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD[DAII]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0264489 (October 19, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 02111703 A	April 24, 1990	N/A
000	N/A	
JP 91064481 B	October 7, 1991	N/A
000	N/A	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP02111703A	N/A	1988JP-0264489
October 19, 1988		
JP91064481B	N/A	1988JP-0264489
October 19, 1988		

INT-CL_(IPC): A01N025/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP02111703A

BASIC-ABSTRACT: A water-insoluble or hardly water-soluble
agricultural chemical
is blended with (a) a surfactant, (b) a water-soluble
biopolymer, and (c) a
COOH-contg. water-soluble high polymer. The resulting
blend is suspended in
water to prepare a stable suspension. The surfactant (a)
is to stabilise the
suspension, the biopolymer (b) displays a thixotropic
property, and the high
polymer (c) is a self-dispersibility improving agent. The
content of the

biopolymer (b) is 0.02-0.5 wt.%; and that of the high polymer is 0.05-5 wt.%.

The surfactant includes anionic surfactants such as lignin sulphonates, alkylallylsulphonates, dialkylsulphosuccinates, polyoxyethylene alkylallyl phosphates, polyoxyethylene alkylallylether sulphates, alkyl naphthalenesulphonates, polyoxyethylene styrylphenylether sulphates; and nonionic surfactants such as polyoxyethylene alkylallyl ethers, polyoxyethylene styrylphenyl ethers, polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyethylene alkyl esters, polyoxyethylene sorbitan alkylates, polyoxyalkylene glycols, polyoxyethylene styrylphenoether polymers. The biopolymer (b) includes xanthan rubber and rammsan rubber. The high polymer (c) includes carboxymethyl cellulose, carboxymethylated starch, polyacrylic acid, maleic anhydride-styrene copolymer, maleic anhydride-isobutylene copolymer and their salts.

USE/ADVANTAGE - The suspension has excellent stability, fluidity and self-dispersibility.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

STABILISED AGRICULTURE CHEMICAL SUSPENSION COMPRISE WATER INSOLUBLE
AGROCHEMICAL SURFACTANT WATER SOLUBLE BIO POLYMER CARBOXYL
CONTAIN WATER
SOLUBLE HIGH POLYMER

DERWENT-CLASS: A97 C03

CPI-CODES: A09-A; A12-W04; A12-W12C; C04-C02A2; C04-C02B;
C04-C02D; C04-C03;
C10-A09B; C12-M09;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M1 *01*
Fragmentation Code

⑫ 公開特許公報(A)

平2-111703

⑬ Int. Cl.⁹A 01 N 25/04
25/22

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7043-4H
7043-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)4月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 懸濁状農薬製剤

⑯ 特 願 昭63-264489

⑰ 出 願 昭63(1988)10月19日

⑱ 発 明 者 片 岡 裕 紀 奈良県生駒郡三郷町夕陽ヶ丘7-7

⑲ 発 明 者 山 下 登 喜 子 京都府京都市西京区大枝西新林町5丁目19-1

⑳ 出 願 人 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

㉑ 代 理 人 弁理士 新実 健郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

懸濁状農薬製剤

2. 特許請求の範囲

水不溶又は難溶性の農薬原体に、これを懸濁安定化するための界面活性剤、水溶性バイオポリマー及びカルボキシル基を有する水溶性高分子を配合して、該農薬原体を水中に懸濁してなるものであり、上記水溶性バイオポリマーを0.02～0.5重量%、上記水溶性高分子を0.05～5重量%含有することを特徴とする懸濁状農薬製剤。

3. 発明の辟口な説明

本発明は懸濁安定性・流動性及び自己分散性の優れた懸濁状農薬製剤に関する。

従来の技術

従来、農薬は粉剤、乳剤、水和剤等の剤型に製剤され、使用されている。しかし、これらは次のような欠点を有している。例えば、粉剤は散布時に飛散するため、公害の原因となる。また、乳剤は多量に有機溶剤を使用するため、大気汚染に繋がるだけでなく、省資源化にも反している。更に、水和剤は、水希釈時に粉が飛散するため、作業者の安全性に問題がある。

そこで、これらの欠点を改善するため、懸濁状製剤（フロアブル製剤）が開発されている。懸濁状製剤は、微細に粉砕した農薬原体を界面活性剤及び水溶性高分子等を配合し、懸濁状に安定化した製剤であり、使用に際しては、乳剤と同様に水に希釈して散布でき、乳剤と同様の効果が期待できる。また、懸濁状製剤は有機溶剤を殆ど含まないため、乳剤に比べ溶媒に起因する公害の問題も

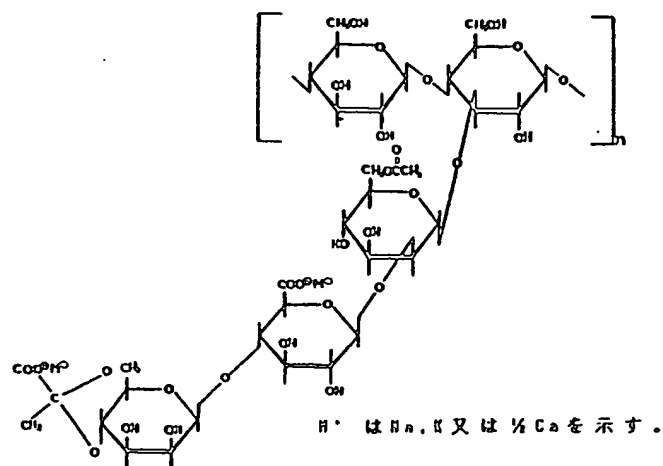
なく、更に製造、貯蔵、輸送上においても安全である等の利点を図っている。

この種の製剤では、懸濁液中の原体等の安定化のために、種々の方法が試みられている。その一つに分散効果のある界面活性剤と微細コロイド剤として水溶性高分子化合物を併用し、系の粘度を適当に高め、分散粒子の分離、沈降を防ぐ方法がある。

微細コロイド剤としての水溶性高分子化合物として、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、トラガントガム、デキストリン、ゼラチン、カゼイン、ニカワ、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、可溶性澱粉、ポリアクリル酸ソーダ、無水マレイン酸-スチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体等が挙げられる。また、水溶性バイオポリマーであるキサンタンガムも懸濁状製剤に使用されることは公知である。

このような懸濁状製剤において、長期間の

キサンタンガム、ラムサンガム等の細菌多糖類である。キサンタンガムは微生物キサントモナス(XANTHOMONAS)、キャンペストリス(CAMPYLOBACTER)が、ブドウ糖を醗酵させて、その菌体外に蓄積した多糖類を精製し、粉末にした天然のガム質である。キサンタンガムの構造は下記に示す通り、直鎖は2個のグルコースからなり、側鎖は2個のマンノースと1個のグルコン酸からなるものである。



安定性を得るためには、前述の如き高分子化合物を多量に使用し、系の粘度を高めてやらなければならない。更に、粘度を高めた懸濁状製剤を水に希釈するには、自己分散性が悪いため溶解性を必要とする。

発明が解決しようとする課題

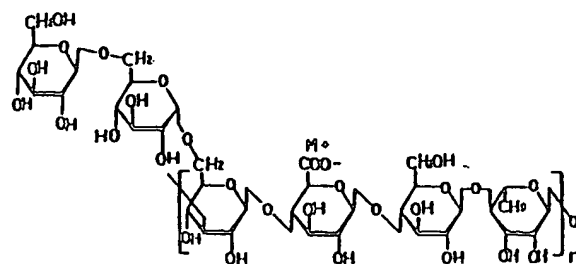
本発明は、このように、安定した製品を得るためには、高分子化合物の添加量を多くしなければならず、扱い難いとされていた懸濁状製剤を改良し、懸濁安定性、流動性及び自己分散性いずれにも優れた扱い易い懸濁状製剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

本発明者らは、細菌研究の結果、懸濁安定化ならしめるための界面活性剤と、水溶性バイオポリマーを含む懸濁状製剤に、カルボキシ基を有する水溶性高分子を配合することにより、自己分散性が著しく向上することを見出し本発明を完成した。

本発明における水溶性バイオポリマーとは、キ

また、ラムサンガムは微生物ALCALIGENES SPECIES, ATCC 31961 (AMERICAN TYPE CULTURE COLLECTION における登録No.)がグルコースを醗酵させて、その菌体外に蓄積した多糖類を精製し、粉末にした天然ガム質である。その化学構造は下記に示すように、主鎖は2個のグルコースと、グルクロン酸とラムノースが各1個、側鎖は2個のグルコースより構成されている。



上記バイオポリマーは、懸濁状態製剤中に極少量添加することにより、哥しいチキソトロピー性を示し、懸濁安定化に効果を発揮する。その添加量は0.02~0.5重量%、特に0.02~0.1重量%であるのが好ましい。

次に本発明に用いられる界面活性剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルアリルフォスフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルサルフェート、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェート等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキレート、ポリオキシアルキレングリコール、ポリオキシエチレンスチリルフェノールエーテルポリマー等のノニオン性界面活性剤が挙げられるが、

これらに限定されるものではない。これらは単独で使用しても、2種以上混合使用してもよい。

また、本発明の自己分散性向上剤として働くカルボキシシル基を有する水溶性高分子とは、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチル化デンプン、ポリアクリル酸、無水マレイン酸-スチレン共重合体、無水マレイン酸-イソブチレン共重合体及びその塩等である。

上記カルボキシシル基を有する水溶性高分子は、懸濁状態製剤の自己分散性に効果を発揮するものであり、その添加量は0.05~5重量%、特に0.1~2重量%であるのが好ましい。

なお、本発明の製品には、防腐剤、香料、染料等を添加されてもよい。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例において部及び%とあるのは、特に断りがない限り重量部及び重量%を示す。

懸濁状態製剤の製法A

組成(1)	組成	50%
	エチレングリコール	8%
	界面活性剤	3%
	水	39%-(x+y)%
	バイオポリマー	x%
	自己分散性改良剤	y%
		100%

500gのビーカーに、組成(1)の組成、エチレングリコール、界面活性剤及び水と、組成(1)100部に対して200部の0.8mmのガラスビーズを入れ、ホモディスパー(日本特殊陶化の製)で200rpm×1時間攪拌し、その後、組成(1)のバイオポリマーと自己分散性改良剤(カルボキシシル基を有する水溶性高分子)を加え、2000rpm×1分攪拌混合した後、濾過してガラスビーズを除去し、懸濁状態製剤を得る。

実施例1~16及び比較例1~10

組成(1)の、バイオポリマーと自己分散性改良剤(カルボキシシル基を有する水溶性高分子)の

組成及び添加量を表-1に示すように変化させ、界面活性剤としてポリオキシエチレングリコール化フェノールエーテル(EO13モル)を使用して、前記製法Aに従って懸濁状態製剤を得た。

各懸濁状態製剤の懸濁安定性及び自己分散性を下記の方法で試験した結果を表-1に示す。

製剤の安定性評価法

250gの注付き試験管に懸濁状態製剤を200gに加え、そのまま放置し、10℃×1ヶ月及び40℃×1ヶ月の経時安定性を次の式により算出し、数字が大きいほど安定性が高いことを示す。

$$\text{安定性} = \frac{\text{上層の透明分離層 (cc)}}{20} \times 100$$

自己分散性

100gのメスシリンダーに5%の水を100gに加え、懸濁状態製剤を1滴落とし、その自己分散性を肉眼判定する。表示は以下により行った。

- ◎ : 自己分散性が非常に良好
- : 自己分散性良好
- △ : 完全に分散せず、未分散物がシリンダーの底に到達
- × : 全く分散せず、全てが底に到達

表 - 1

		バイオポリマー		自己分散性改良剤		懸濁剤			
		和 剤	添加量 %	和 剤	添加量 %	粘 度 (cp20℃)	自 己 分 散 性	安 定 性 (1ヶ月)	
								10℃	40℃
実 施 例	1	キリタンガム	0.05	セロゲン5A	2.0	550	◎	0	0
	2	"	"	"	1.0	510	◎	0	0
	3	"	0.1	"	1.0	440	◎	0	0
	4	"	"	"	0.5	280	◎	0	1
	5	"	0.05	セロゲン3H	0.1	240	◎	1	2
	6	"	"	"	0.2	315	◎	0	0
	7	"	0.1	"	0.1	410	◎	0	0
	8	"	"	"	0.2	590	○	0	0
	9	ラムタンガム	0.05	セロゲン5A	0.2	210	◎	1	3
	10	"	"	"	0.5	290	◎	0	0
	11	"	0.1	"	0.1	735	○	0	0
	12	"	"	"	0.5	860	○	0	0
	13	"	0.02	セロゲン3H	0.1	270	◎	0	1
	14	"	"	"	0.2	450	◎	0	0
	15	"	0.05	"	0.1	480	◎	0	0
	16	"	"	"	0.2	680	○	0	0
比 較 例	1	キリタンガム	0.1	—	—	247	×	2	38
	2	"	0.2	—	—	452	×	0	16
	3	"	0.3	—	—	864	×	0	0
	4	ラムタンガム	0.02	—	—	73	◎	50	59
	5	"	0.05	—	—	181	○	2	5
	6	"	0.1	—	—	590	×	0	0
	7	—	—	セロゲン5A	1.0	158	◎	49	57
	8	—	—	"	2.0	344	△	21	36
	9	—	—	セロゲン3H	0.1	189	◎	48	55
	10	—	—	"	0.2	415	△	19	51

○ セロゲン5A及び3Hは第一工渠製懸濁剤のカルボキシメチルセルロースNa塩

実施例17～30及び比較例11～15

組成(1)の、バイオポリマーと自己分散性改良剤(カルボキシル基を有する水溶性高分子)の和剤及び添加量を表-2に示すように変化させ、界面活性剤としてポリオキシエチレン(13.0モル)ジスチレン化フェノールエーテルサルフェートアンモニウムを使用して、前記製法Aに従って懸濁状態懸濁剤を得た。

各懸濁状態懸濁剤の懸濁安定性及び自己分散性の試験結果を表-2に示す。

実施例31～40及び比較例16～20

組成(1)の、バイオポリマーと自己分散性改良剤(カルボキシル基を有する水溶性高分子)の和剤及び添加量を表-3に示すように変化させ、界面活性剤としてポリオキシエチレン(13.0モル)ジスチレン化フェノールエーテルフォスフェートを使用して、前記製法Aに従って懸濁状態懸濁剤を得た。

各懸濁状態懸濁剤の懸濁安定性及び自己分散性の試験結果を表-3に示す。

表 - 2

		バイオポリマー		自己分散性改良剤	懸濁農薬製剤				
		種 類	添加量 %	種 類	添加量 %	粘 度 (cp20℃)	自 己 分 散 性	安 定 性 (1ヶ月)	
								10℃	40℃
実 施 例	17	キロンタム	0.1	CH化スターフ(DS=0.3)	0.5	256	◎	2	3
	18	"	"	"	1.0	310	◎	1	2
	19	"	"	"	2.0	360	◎	1	2
	20	"	0.2	"	0.5	460	◎	0	0
	21	"	"	"	1.0	481	◎	0	0
	22	"	"	"	2.0	485	◎	0	0
	23	"	0.1	イソブチル酸ナトリウム(NW2万)	0.5	245	◎	1	6
	24	"	"	"	1.0	251	◎	1	6
	25	"	"	"	2.0	254	◎	1	5
	26	"	"	"	3.0	260	◎	1	5
	27	"	"	ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂アクリル系(NW1万)	0.5	241	◎	2	7
	28	"	"	"	1.0	245	◎	1	6
	29	"	"	"	2.0	245	◎	1	6
	30	"	"	"	3.0	249	◎	1	6
比 較 例	11	キロンタム	0.1	—	—	241	×	2	41
	12	"	0.2	—	—	462	×	0	19
	13	—	—	CH化スターフ(DS=0.3)	1.0	45	◎	54	56
	14	—	—	イソブチル酸ナトリウム(NW2万)	1.0	42	◎	53	57
	15	—	—	ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂アクリル系(NW1万)	1.0	46	◎	53	56

表 - 3

		バイオポリマー		自己分散性改良剤	懸濁農薬製剤				
		種 類	添加量 %	種 類	添加量 %	粘 度 (cp20℃)	自 己 分 散 性	安 定 性 (1ヶ月)	
								10℃	40℃
実 施 例	31	キロンタム	0.1	キロンSA	0.5	640	◎	0	0
	32	"	"	"	1.0	750	◎	0	0
	33	"	"	キロン3H	0.1	715	◎	0	0
	34	"	"	"	0.5	962	○	0	0
	35	"	"	CH化スターフ(DS=0.3)	0.5	655	◎	0	0
	36	"	"	"	1.0	669	◎	0	0
	37	"	"	"	2.0	704	◎	0	0
	38	"	"	イソブチレン-無水マレイン酸Na塩(NW5万)	0.5	665	◎	0	0
	39	"	"	"	1.0	684	◎	0	0
	40	"	"	"	2.0	702	◎	0	0
比 較 例	16	キロンタム	0.1	—	—	630	△	0	41
	17	—	—	キロンSA	1.0	168	◎	54	57
	18	—	—	キロン3H	0.1	206	○	56	55
	19	—	—	CH化スターフ(DS=0.3)	1.0	49	◎	54	57
	20	—	—	イソブチレン-無水マレイン酸Na塩(NW5万)	1.0	78	◎	55	58

発明の効果

本発明の懸濁状農薬製剤は、少量の高分子化合物の添加で製造でき、流動性、自己分散性及び安定性いずれにも非常に優れた扱い易い製品となる。

特許出願人 第一工業製薬株式会社

代理人 新実健郎（外1名）